

009605785 **Image available**

WPI Acc No: 1993-299333/ 199338

Laminated films of photopolymerisable electroconductive paste compsn. - comprises support sheet and two film used to form electroconductive metal layer

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAHI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 5212833	A	19930824	JP 92131175	A	19920522	199338 B
------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

JP 3151049	B2	20010403	JP 92131175	A	19920522	200121
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 91316448 A 19911129

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 5212833	A	11	B32B-027/18	
------------	---	----	-------------	--

JP 3151049	B2	11	B32B-027/18	Previous Publ. patent JP 5212833
------------	----	----	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 5212833 A

The laminated paste comprises (A) a support sheet, (B) film of a photo-polymerisable electroconductive paste compsn. comprising (B1) 50 wt. pts. polymer, (B2) 10 - 30 pts. wt. polymerisable polyfunctional monomer and (B3) 0.1 - 10 pts. wt. photopolymerisation initiator and (B4) metallic powder in an amt = 20 - 500 pts. wt. per 5 wt. pts. ((B1) + (B2) + (B3) and (C) film of a photopolymerisable electroconductive paste compsn. comprising 5 pts. wt. (B1) + (B2) + (B3)), (C2) 0.1 - 20 pts. wt. metallic powder and (C3) 0.01 - 20 pts. wt. inorganic binder, (B) and (C) being coated on (A). USE/ADVANTAGE - The sheet has very high electroconductivity and high adhesion with the support sheet. It is used for forming electroconductive metallic layer by printing a pattern by electrophotography and sintering the patterned layer.

(B1) is pref. methyl methacrylate, styrene or alpha-methylstyrene polymer. (B2) is pref. a polyfunctional (meth)acrylate (e.g. polyethylene glycol diacrylate or polyurethane glycol diacrylate). (B3) is e.g. salt of PF₆, AsF₆, BF₄ or SbF₆ allyl diazonium, diallylhalonium or triphenylphosphonium. The metallic powder is e.g. Au, Ag, Pd, Cu, Ni, V or Al or its alloy having a particle size of 0.01 - 20 microns. The inorganic binder is e.g. glass frit having a particle size of 0.5 - 5 microns and Tg of 500 - 825 deg.C.

Dwg.1/1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-212833

(43) 公開日 平成5年(1993)8月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/18	J	6122-4F		
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4J		
G 0 3 F 7/004	5 0 1			
7/027				
7/028				

審査請求 未請求 請求項の数1(全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-131175	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成4年(1992)5月22日	(72) 発明者	池田 正紀 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平3-316448	(72) 発明者	高橋 秀明 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平3(1991)11月29日	(72) 発明者	山田 浩 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 薄膜状光重合性導電ペースト組成物積層体

(57) 【要約】

【構成】 金属粉末を極めて高い濃度で含有する光重合性導電ペースト組成物からなる薄膜層と無機バインダーを含有し感光性樹脂組成物の含有量の多い接着層を支持体上に積層した構造を特徴とする積層体。

【効果】 高濃度に金属粉末を含有した系において、従来の方法では基板へのラミネートが困難であったが、本発明の方法では高濃度に金属粉末を含有した系においても基板へのラミネートが容易であり、しかも極めて高い電気伝導性を有するファインパターンの形成が可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に下記(A)、(B)2種類の光重合性導電ペースト組成物を薄膜状に積層した構造を特徴とする薄膜状光重合性導電ペースト組成物積層体。

(A): 下記(1)、(2)、(3)の3成分から成る感光性樹脂組成物5重量部に対して、金属粉末20~500重量部を加えて成る光重合性導電ペースト組成物。

(1): 重合体50重量部

(2): 重合性多官能モノマー10~300重量部

(3): 光重合開始剤: 0.1~10重量部

(B): 上記(1)、(2)、(3)の3成分から成る感光性樹脂組成物5重量部に対して、金属粉末0.1~20重量部及び無機バインダー0.01~20重量部を加えて成る光重合性導電ペースト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、写真製版技術によってパターン化し、その後の焼成工程によって金属導体層を形成するための薄膜状光重合性導電ペースト組成物積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、基板上にパターン化した厚膜絶縁体、抵抗体、導電体層を形成し高密度多層回路基板を得るために、有機バインダーに無機粉末を混合した非感光性のペースト材料をスクリーン印刷技術を用いて基板上にパターン化させ、その後の焼成工程によって有機バインダーを飛散させることが行われていた。

【0003】 しかしながら、スクリーン印刷法では、工業的に安定して100 μ m以下の線幅を有する絶縁体、抵抗体、導電体等のパターンを形成することは困難であった。また、この限界付近ではスクリーンの製版精度も悪く誤差を生じ易いという問題点がありパターンの高密度化が困難であった。更にスクリーン印刷法ではパターンのエッジがだれてテーパー状になるという問題点もあった。

【0004】 そこで、スクリーン印刷法の限界を破る高密度パターンを得ることを目的として感光性樹脂組成物と無機粉末とを混合した感光性を有するペーストの検討が行われてきた。特にその中でも微細な配線パターンの要求の高い導電体ペースト材料は重要であり、この導電体ペースト組成物については感光性樹脂と金属粉末とを混合した感光性導電ペースト組成物の検討が行われてきた。(例えば、特開昭54-121967号公報、特開昭54-13591号公報、特開昭59-143149号公報、ヨーロッパ特許出願公開第414166号明細書、同第414167号明細書)。

【0005】 より高い電気伝導性、焼成時のカーボンの低残存性及び体積収縮にともなう高い寸法安定性を得るためには極めて高い金属粉末の含有が必要である。また、形成されるパターンが微細になればなる程、その金

属パターンにはより高い電気伝導性が要求される。しかし、一般的に金属粉末を含有する系では光線透過性が低く、高濃度に金属粉末を含有させた感光性導電ペースト材料を用いてパターンを形成することは困難である。例えば、上記の特開昭54-121967号公報、特開昭54-13591号公報、特開昭59-143149号公報において、金属粉末を含有させた実施例の記載では、最も多量に金属粉末を含有させた系が45重量%であった。本発明者らも、前記特許に記載されているポリメチルメタクリレート、2官能性アクリレートモノマー、ベンジルジメチルケタール重合開始剤からなる感光性樹脂成分に銅粉末70重量%含有する銅ペースト組成物においてフォトリソグラフィを用いてパターンの形成を試みたが、露光部の深さ方向への硬化性が不十分でパターンの形成はできなかった。

【0006】 また、ヨーロッパ特許出願公開414167号明細書において、銅粉末を82重量%、ガラスフリットを銅粉末に対して7.5重量%含有させた実施例の記載では、約10 μ mの膜厚でシート抵抗値4m Ω /□が得られているが、この値はバルク銅の電気伝導度の約半分の値にとどまるものであり、より高い電気伝導性を有する導電体を得るためには、より高濃度の銅の含有が必要である。

【0007】 また、導電体ペースト組成物を支持体である高分子フィルム上に塗布し、溶剤成分を乾燥により除去した薄膜状感光性導電体組成物とした例が、ヨーロッパ特許出願公開144684号明細書、同第414166号明細書、同第414167号明細書、米国特許第4598037号明細書に記載されている。これらの特許では、支持体上に塗布される薄膜は単一層からなっており、その組成物中には基板との密着性を向上させるためにガラスフリット等の無機バインダーの添加が必要とされている。しかし、ガラスフリット等の無機バインダーは焼成後に得られる導電体層の電気伝導性を低下させる大きな問題点がある。

【0008】 また、高分子フィルム等の支持体上に塗布された薄膜状感光性導電ペースト組成物は、セラミックス等の基板上にラミネートによって移される工程を経る。このラミネート工程では、薄膜状感光性導電体組成物に粘着性が必要であるが、電気伝導性の極めて高い導電体層を得るためには極めて高い金属粉末の含有が必要不可欠でありこの条件は粘着性を低下させてしまうため、基板上へのラミネートが困難となるという大きな問題点もある。本発明者らは、銅粉末を90重量%含有する感光性導電ペースト組成物を作成し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、溶剤成分を乾燥により除去した薄膜状感光性導電体組成物をアルミナ基板上にラミネートすることを試みた。しかし、得られた薄膜状感光性導電体組成物の粘着性が極めて低いためにアルミナ基板上へのラミネートは全く出来なかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、非常に高い電気伝導性を有し、かつ基板への密着性の良好な厚膜ファインパターンを形成を可能にする薄膜状光重合性導電ペースト組成物積層体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、バルク金属の電気伝導度に匹敵する程の非常に高い電気伝導性を有する厚膜ファインパターンを形成するために、極めて高い濃度で金属粉末を含有し無機バインダーを全く含まない薄膜状光重合性導電ペースト組成物層と、基板との密着性を向上させるために無機バインダーを含有し、かつ金属粉末の含有量を低くすることにより粘着性を持たせラミネート工程を容易にする薄膜状光重合性導電ペースト組成物層を積層した積層体組成物により、非常に高い電気伝導性を有し、基板との密着性の良好な、しかもラミネート工程を容易にする従来技術とは全く発想の異なる積層体構造を見いだした。

【0011】すなわち、本願発明は以下のとおりである。

1. 支持体上に下記(A)、(B)2種類の光重合性導電ペースト組成物を薄膜状に積層した構造を特徴とする薄膜状光重合性導電ペースト組成物積層体。

(A): 下記(1)、(2)、(3)の3成分から成る感光性樹脂組成物5重量部に対して、金属粉末20~500重量部を加えて成る光重合性導電ペースト組成物。

【0012】(1): 重合体50重量部

(2): 重合性多官能モノマー10~300重量部

(3): 光重合開始剤: 0.1~10重量部

(B): 上記(1)、(2)、(3)の3成分から成る感光性樹脂組成物5重量部に対して、金属粉末0~20重量部及び無機バインダー0.01~20重量部を加えて成る光重合性導電ペースト組成物。

【0013】本発明における感光性樹脂組成物とは、重合体、重合性多官能モノマーおよび光重合開始剤の3成分からなり、以下に詳細について述べる。本発明に用いる重合体とは、重合性多官能モノマーと相互侵入網目構造を形成するための高分子量体であり、アクリル系、アミド系、イミド系、ポリアルキレングリコール系、スチレン系、エポキシ系、ポリオレフィン系など各種の高分子量体を用いることが出来る。特に限定しないが、1種以上のエチレン性不飽和化合物より形成される重合体であって、カルボキシル基を1個以上含有するエチレン性不飽和化合物のモノマーユニットを少なくとも1モル%含有する分子量6万以上であることを特徴とする重合体が特に好ましい。本発明において用いる重合体のエチレン性不飽和化合物として各種の化合物が使用できるが、熱によって容易に解重合あるいは分解し、カーボンその他の物質がほとんど残存しない重合体を形成するモノマーが好ましい。本発明に使用できるモノマーユニットの

(3)

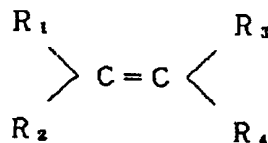
特開平5-212833

4

例としては、各種の重合性ビニルモノマーが使用できるが例えば下記化1で示される化合物あるいは無水マレイン酸のような環状酸無水物型化合物を挙げることができる。

【0014】

【化1】



10

【0015】【式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、エステル基、アミノ基、アシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、アセトキシ基、低級アルキル基、フェニル基、あるいはハロゲン原子、カルボキシル基、エステル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アクリル基、メタクリル基等の置換基で置換された低級アルキル基、あるいは一般式 $-COOR$ または $-CONHR$ 【式中、 R_5 は水素原子、アシル基、炭素数1~18のアルキル基、又はアルキル基のエステル基、ヒドロキシ基、アリル基、アシル基、エチレンオキシド基、カルボン酸無水物基、アクリル基、メタクリル基等による置換体、又は式 $(CH_2)_n-CH(R_6)-O$ 】 R_7 【式中、 R_6 は水素又はメチル基、 R_7 は炭素数1~4のアルキル基、 $n=1\sim9$ 】で示される基】、あるいはハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の置換基で置換されたフェニル基を示す。】その具体例としては例えば以下のようなモノマーが挙げられる。メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、イソブチルメタアクリレート、ラウリルメタアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ステアリルアクリレート、2-ヒドロキシメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、ヒドロキシブチルメタアクリレート、グリシジルメタアクリレート等のメタアクリレート類あるいはアクリレート類、スチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0016】これらのうち特にメチルメタアクリレート、スチレンおよび α -メチルスチレンを含有するポリマーが非酸化性雰囲気中における焼成においても熱分解性が特に優れているので好ましい。前記化1で示される不飽和化合物の一例であるカルボキシル基を具えるエチレン性不飽和化合物として良好なものとして、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等がある。

【0017】 H_2O 又はアルカリ等と容易に反応しカルボン酸やカルボキシレートを生成する置換基、例えば各種のカルボン酸無水物基もカルボキシル基と同様の効果

を発現する。その例としては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基に低級脂肪酸無水物、低級脂肪酸ハロゲン化物等を反応させて得られる前記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物のカルボン酸無水物を挙げることができる。あるいは、無水マレイン酸等の環状酸無水物型化合物を用いることができる。

【0018】用いる重合体は、通常重量平均分子量（以下、分子量という。）が1万から300万の間の重合体10が使用される。分子量が1万より小さい低分子量重合体を用いると光重合性導電ペースト組成物（以下、ペースト組成物という。）の露光部と未露光部の現像液に対する溶解度のコントラストが悪くなり好ましくない。又、分子量が300万を越えると溶剤および現像液への溶解性が悪化しペースト組成物の作成工程および現像工程において問題となる。また、ペースト組成物の高粘度化が非常に顕著になり好ましくない。より好ましくは分子量6万から100万の重合体、さらに好ましくは分子量10万から100万の重合体を選択できる。また、分子量分布のそろった重合体を使用することが現像特性を向上させるためには好ましい。

【0019】本発明で用いる重合体において、重合体中のカルボキシル基含有モノマーユニットの含有率は重合性多官能モノマーとの兼ね合いによるので一概に言えないが、通常は1モル%以上が採用される。特に水系現像液を使用するためには好ましくは5モル%以上、特に好ましくは10モル%以上さらに好ましくは15モル%以上である。カルボキシル基含有モノマーユニットの含有率があまり低すぎると、水系現像液に難溶となるので好ましくない。また、極性有機溶剤で現像する場合には、カルボキシル基含有モノマーユニットの含有率の上限は特に限定しないが、非極性有機溶剤で現像する場合には、カルボキシル基含有モノマーユニットの含有率は10モル%以下が好ましい。10モル%を越えてカルボキシル基含有モノマーユニットが含有されると非極性有機溶剤に難溶となるので好ましくない。

【0020】本発明に使用される重合性多官能モノマーとは、光重合開始剤の作用によりラジカル重合反応あるいはカチオン重合反応する官能基を分子内に2個以上含有する化合物である。例えばアクリル基、メタアクリル基、アクリルアミド基、マレイン酸エステル、アリル基、ビニルエーテル、ビニルアミノ基、グリシジル基、アセチレン性不飽和基等を分子内に含有する化合物を挙げる10ことができる。これらの化合物は光重合開始剤の作用により重合反応し、前記重合体と相互侵入網目構造を形成することによりゲル化して現像液に不溶となる重合

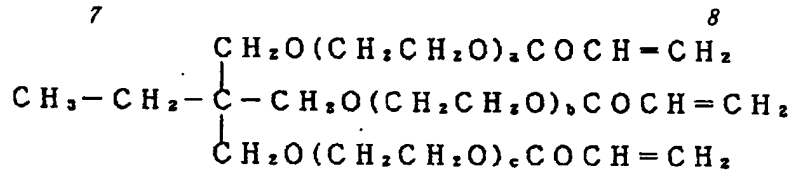
組成物を形成する。

【0021】ラジカル反応する重合性多官能モノマー（以下、ラジカル重合性モノマーという。）は各種の化合物を使用できるが、多官能性アクリレート又は多官能性メタアクリレートモノマーが特に重合性が高くゲル化しやすいので好ましい。例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート等のポリエチレングリコールジアクリレート、あるいはポリウレタンジアクリレート類およびそれ等に対応するメタアクリレート類、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、化2に構造を示したエチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、化3に構造を示したプロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、化4に構造を示したエピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、化5に構造を示したエチレンオキシド変性リン酸トリアクリレート、化6に構造を示したエピクロルヒドリン変性グリセロールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート等に代表される多官能アクリレートあるいはそれ等に対応するメタアクリレートモノマーを選択することができる。またポリメタアクリル酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸等のカルボキシル基含有ポリマーにブタンジオールモノアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート等をエステル化反応、アミド化反応させアクリレート基を導入した多官能アクリレート類を用いることができる。

【0022】特に3官能および4官能モノマーを用いた系で光重合感度の高い光重合性導電ペースト組成物が得られた。また、3官能、4官能モノマーに2官能モノマーを混合する系でも感度の高いペースト組成物が得られる。これらの重合性多官能モノマーは、単独あるいは混合物であっても良い。本発明におけるペースト組成物としては多官能モノマーの使用が好ましいが、単官能モノマーが入っていてもかまわない。その含有量は50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。単官能モノマーを50重量部を越えて含有させると、ペースト組成物の露光部の硬化性が不十分となるため好ましくない。

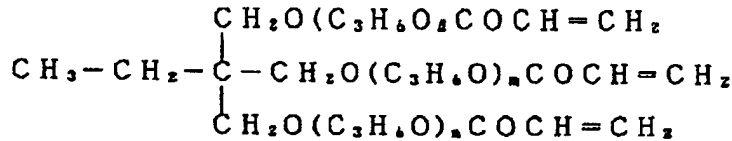
【0023】

【化2】



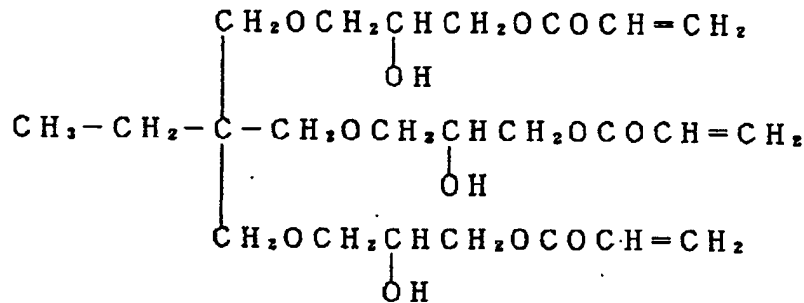
【0024】

* * 【化3】



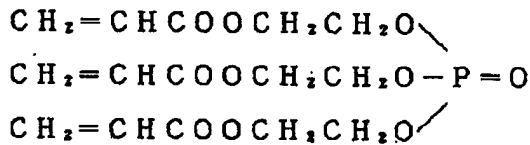
【0025】

※ ※ 【化4】



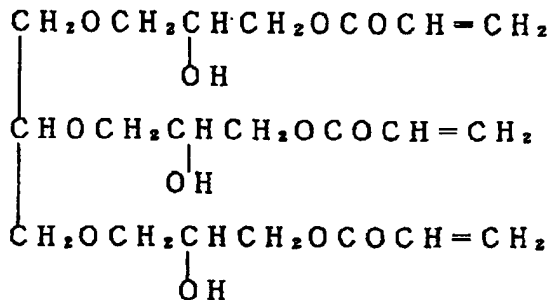
【0026】

【化5】



【0027】

【化6】



【0028】カチオン重合する重合性多官能モノマー（以下、カチオン重合性モノマーという。）としては、通常の開環重合反応あるいはビニル重合反応する化合物等を使用することができる。開環重合する化合物として分子内にエポキシ基、シクロヘキセンオキシド基、トリシクロデセンオキシド基、シクロペンテンオキシド

ド基等を有する化合物を使用することができる。例えば、アリルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等を挙げることができる。また、ビニル重合するカチオン重合性モノマーとして分子内にビニルエーテル基、p-メトキシスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、イソブテン、ブタジエン等を含有する化合物を挙げることができる。これらのカチオン重合性モノマーは単独あるいは混合物であっても良い。特に2官能、3官能、4官能モノマーが感度が高く好ましい。単官能モノマーを添加することができるが、その添加量はモノマー全体の50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。ラジカル重合性モノマーの場合と同様50重量%を越えて単官能モノマーを添加すると、重合体との相互侵入網目構造の形成が不十分となり、ゲル化の低下をもたらすため好ましくない。

【0029】本発明の光重合開始剤は、重合体（1）50重量部に対して0.1~10重量部添加する。0.1重量部より少ない光重合開始剤の添加量ではペースト組成物の光硬化性が低く好ましくない。また、10重量部を越えて添加しても光硬化性の向上は見られず、逆に硬化性を低下させるので好ましくない。本発明の光重合開

始剤として、可視、近紫外または紫外光線照射後の光化学反応によってラジカルあるいはルイス酸を発生する通常の化合物を使用することができるが、作業性等を考慮すると紫外光領域に分光感度の高い化合物が好ましい。

【0030】ラジカル重合反応を誘起する化合物として、ベンゾフェノン類、ビシナルケトン類例えばジアセチル、ベンジル、 α -ピリジル、アシロイン類例えばベンゾイン、ヒパロイン、 α -ピリドイン、ベンゾイン類例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノン類例えば4-フェノキシジクロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、チオキサントン系例えば、2、4-ジエチルチオキサントン、2、4-ジメチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2、4-ジクロルチオキサントン、2、4-ジプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、アントラキノン類例えば、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、ジアミノアントラキノン、これらの他にもカンファーキノン、4、4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、ジベンゾペロン、4、4'-ジエチルイソフタロフェノン、アシルホスフィンオキシドを挙げることができる。特にベンゾフェノン類、チオキサントン及びその誘導体、アントラキノン類が好ましい。これらの単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0031】また、カチオン重合反応を誘起させる光重合開始剤としては、アリールジアゾニウム、ジアリールハロニウム、トリフェニルホスホニウム、ジアルキル4-ヒドロキシスルホニウム、ジアルキル4-ヒドロキシジフェニルスルホニウム、アレン-鉄錯体等のPF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻、SbF₆⁻塩等を挙げることができる。

【0032】また、アミン系光開始剤を添加することができる。光開始剤とはそれ自身は紫外線照射により活性化はしないが、ラジカル反応を誘起させる光開始剤と併用すると光開始剤単独使用より光重合開始反応が促進され、硬化反応を効率的にするものであり、主として脂肪族、芳香族アミンが使用される。例えば、トリエチレントラミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、ミヒラーケトン、4、4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等を挙げることができる。特にミヒラーケトン、4、4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安

息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等の芳香族アミンが好ましい。

【0033】光開始剤は、光開始剤1重量部に対して0.1~10重量部好ましくは、0.5~5重量部の範囲で添加できる。上記範囲以外の添加は、ペースト組成物の光硬化性の向上に寄与しないので好ましくない。本発明に用いる感光性樹脂組成物中の重合体と重合性多官能モノマーとの割合は、光重合性導電ペースト組成物のパターン形成特性に重要である。それぞれの割合は、次の範囲にあることが望ましい。

【0034】重合体 50重量部

重合性多官能モノマー 10~300重量部

重合性多官能モノマーが300重量部を超えるとペースト組成物として良好な粘度を維持することが困難となる。又露光、現像工程におけるパターン形成性が悪くなり好ましくない。又重合性多官能モノマーが10重量部以下になると露光部と未露光部の現像工程における溶解性の差が少なくなり、パターン形成性が悪化し好ましくない。好ましくは20~100重量部、より好ましくは30~80重量部の重合性多官能モノマーをポリマーに添加する。

【0035】又、必要に応じて熱重合禁止剤、溶剤、表面酸化を防止するための防錆剤等を加えることができる。熱重合禁止剤としては、通常知られているハイドロキノン、メチルハイドロキノン、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノールおよびその誘導体、銅あるいは鉄等の塩類等が使用できる。使用量は感光性樹脂組成物100に対して0.01~1重量部程度加えれば熱的な重合を抑えることができる。

【0036】又溶剤の添加は本発明における光重合性導電ペースト組成物を基板上に塗布する時のペースト粘度を調整するために行うもので、溶剤の沸点としては60~260℃のものが操作性が良い。60℃以下のものは揮発性が高く、ペースト混練時に高粘度化をもたらす、また保存安定性を低下させるという問題点がある。又、260℃以上のものを用いると乾燥が不十分となり、露光時にマスク面に密着させることが困難となる。適当な溶剤としては例えば、n-メチルピロリドン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の高沸点の多価アルコールの誘導体、キシレン等の高沸点の芳香族化合物、ケトン類、エステル類、テルペン類がある。

【0037】本発明において金属粉末としては、金、銀、白金、パラジウム、銅、ニッケル、タングステン、アルミニウム等の単独あるいは合金粉末、他の金属で表面を被覆した金属粉末を使用することが出来る。特に金、銀、白金、パラジウム、銅の単独あるいは合金粉末、又は金、銀、白金、パラジウム等の貴金属で被覆し

た銅粉末が好ましく用いることができる。

【0038】粒径の小さな銅系金属粉末の表面は酸化されやすく、粉末中の酸素含有量が多い。酸素含有量が多い粉末とカルボキシル基含有重合体を使用した場合、ペースト調整中あるいは保存中にペーストの粘性が増大し、ペースト状態を保持することができなくなる場合がある。このような問題を避けるためには、表面の酸化による粉末中の酸素含有量が0.2重量%以下、好ましくは0.15重量%、より好ましくは0.1重量%以下の銅系金属粉末を使用し、カルボキシル基含有感光性樹脂組成物と混合中および混合後に出来るだけ酸素を遮断した雰囲気下にすることが効果的である。酸素含有量のより少ない金属粉末を得るために還元性ガス雰囲気での焼成による表面酸化物層の還元処理が有効である。また、還元後酸素雰囲気に曝すと表面の再酸化が速やかに起こるので還元処理後の操作も酸素含有量の極めて少ない不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。また、酸化物を含有した粉末を使用した場合、光を照射していない未露光部の現像性の低下という問題も発生する。

【0039】光重合性導電ペースト組成物(A)において、金属粉末と感光性樹脂組成物との割合は、感光性樹脂組成物の合計量5重量部に対して金属粉末が20~500重量部、好ましくは25~300重量部、より好ましくは25~95重量部の範囲で選択できる。金属粉末の割合が20重量部より少ない場合、充填密度が少ないため焼成時に金属粉末がうまく焼結せず、高い電気伝導性を有しかつ十分な強度を有する導電体層を形成することができない。又有機物成分を充分飛散させることが出来ないために残存カーボン量が多い膜が形成されるので好ましくない。さらに、焼成工程において体積収縮が顕著となるため寸法安定性が低下する問題も生じる。又、金属粉末の割合が500重量部を越えると、感光性樹脂組成物の含有量が少なすぎるためパターン形成ができない。

【0040】また、光重合性導電ペースト組成物(B)において、金属粉末と感光性樹脂組成物との割合は、感光性樹脂組成物5重量部に対して金属粉末が0.1~20重量部及び無機バインダー0.01~20重量部の範囲で選択できる。無機バインダーの含有量が0.01重量部より少ない場合は、基板との密着性を向上させる効果がない。また、20重量部を越えて含有させた場合、電気伝導性を低下させるので好ましくない。金属粉末の含有量が0.1重量部より少ない場合にも、電気伝導性を低下させるので好ましくなく、20重量部を越えて含有させた場合には粘着性が低下するので好ましくない。また、感光性樹脂組成物5重量部に対して、金属粉末と無機バインダーの合計が30重量部を越えない範囲が好ましい。

【0041】金属粉末の形状は球状、柱状、薄片状等任意の形状のものが使用できる。又、粉末の粒径は形成す

る導電体のパターンの大きさおよび膜厚によって異なるが、一般に100 μ m程度の線幅のパターンを形成する場合には、50 μ m以下の粒径のものが使用できるが、特に線幅が50 μ m程度のパターンを得るためには、用いる粉末の粒径は通常は0.01~20 μ mの範囲のものが使用され、好ましくは0.05~10 μ mの範囲のものが使用される。また、この範囲に粒径が分布している粉末を使用することもできる。0.01 μ mより小さな粒子を使用した場合、非常に酸化され易く光線透過性が悪いためパターンを形成することが困難となる。また、50 μ m程度のパターンを得るためには、20 μ mより大きな粒子を使用した場合、パターンの解像度が低い。また、表面が酸化しやすい銅等の金属粉末をポリマー等でコートする等の表面処理を施した粉末を使用することもできる。

【0042】本発明で用いる無機バインダーとしては、ガラス転移温が500~825 $^{\circ}$ Cの範囲で粒径が0.5~5 μ mのガラスフリットが好ましい。ガラスの種類としては、硼珪酸ガラス、鉛硼珪酸ガラス、ビスマス硼珪酸ガラス、カドミウム硼珪酸ガラス、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属硼珪酸ガラス等を用いることができる。

【0043】光重合性導電ペースト組成物の混練方法はロールミル、三本ロールミル等を用いる通常の方法を使用することができるが、一次粒子にまで細かく分散可能な三本ロールミルの使用が極めて有効である。また、酸化され易い銅系の金属の場合は三本ロールミルでペースト組成物を混練中も酸素含有量の極めて少ない不活性ガス雰囲気で行うことが、高粘度化を抑制するために有効である。

【0044】又、カルボキシル基含有重合体と銅系金属を使用した光重合性導電ペースト組成物を高粘度化させずに保存するためには、酸素濃度が1000ppm以下の窒素、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン等の不活性ガス雰囲気あるいは真空中で保存することが好ましい。また、保存温度も20 $^{\circ}$ C以下の低温状態に保つことが好ましい。

【0045】本発明の光重合性導電ペースト組成物の支持体への塗布はスクリーン印刷、ロールコーターあるいはドクターブレード等を用いた通常の方法で行うことができる。前記支持体としては、表面平滑性が良く、手で引張った時に変形しない程度の引張り強度のあるものであれば用いることができる。特に限定しないが、透明な高分子フィルムであるポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ビニルポリマー、セルロースエステル等のフィルムの使用が好ましい。支持体の厚さとしては、引張り強度のある10 μ m以上であるが、あまり厚すぎると柔軟性が低下し基板上にラミネート性が悪くなるので、10~200 μ mの範囲の厚さのフィルムの使用が好ましい。

【0046】本発明における薄膜状光重合性導電体組成物の積層体の作成方法として、光重合性導電ペースト組成物(A)、(B)の順に支持体上に薄膜状に積層する。すなわち、(A)層を被覆した後、溶剤を乾燥により除去してから(B)層を被覆する。被覆する膜厚としては、無機バインダーを含有し金属粉末の含有率が低い光重合性導電ペースト組成物(B)を1~10 μ mの範囲で塗布することが好ましい。この層の膜厚が厚いと焼成後に得られる導電体の電気伝導性が低下するので出来るだけ薄くすることが好ましい。(A)で示した無機バインダーを含有せず金属粉末を高濃度に含有する光重合性導電ペースト組成物の膜厚としては特に限定しないが、50 μ m以下の線幅のファインパターンを形成するためには50 μ m以下が好ましい。

【0047】本発明の薄膜状光重合性導電ペースト積層体は基板上にラミネートしてから露光する、あるいは先に露光してから基板上にラミネートすることができる。ラミネートする場合には、基板に(B)層が接触するように行う。また、支持体として透明なフィルムを使用する場合、積層物の両面から露光することができる。また、当該積層物を露光、現像後基板状にラミネートすることもできる。

【0048】本発明の薄膜状光重合性導電ペースト積層物の基板上へのラミネートの方法として、通常の方法が使用できるが、70~160℃の温度をかけて30~3000psiの圧力で基板上に圧着する。基板には金属粉末含有率の低い粘着性の高い面からラミネートする。用いる基板としては、アルミナ、ジルコニア、酸化ベリリウム、窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素、酸化珪素、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸バリウム等のセラミックス基板、ガラス基板等を用いることができる。また、焼成前のセラミックスグリーンシートを用いることもできる。

【0049】薄膜状光重合性導電ペースト組成物積層体は、可視光線、近紫外光線又は紫外光線を用いて露光する。光重合性導電ペースト組成物の調整およびパターン化工程の操作性を考慮すると、光重合開始剤として近紫外光線あるいは紫外光線領域の波長範囲に分光感度を有する化合物を用いることが好ましいので、450nmより短波長側の光が発生する光源を用いることが好ましい。例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノン灯、あるいはこの波長範囲の光を発生するレーザー等の光源を用いることができる。

【0050】本発明の薄膜状光重合性導電ペースト積層体は露光後、現像する工程を経てパターンを形成することができる。用いる現像液としては積層体を構成している感光性樹脂組成物の種類によって、有機溶剤、水、あるいは酸やアルカリ水溶液等を用いることができる。本発明で使用する重合体として特に好ましいカルボキシル基を含有する重合体を含む感光性樹脂組成物中では金属

粉末の分散性が極めて高い。そのため、露光後に水系現像液あるいは有機溶剤系現像液で現像する場合、未露光部の金属粉末は微粒子状に系外にほぐれ出し、しかも高濃度に金属粉末を含有した組成物においてもそのほぐれ出す速度が極めて早い等、感光性樹脂組成物にカルボキシル基を含有していない重合体を使用した従来の感光性樹脂組成物を有機溶媒で現像する場合よりもはるかに優れた現像特性を新たに見いだした。その結果、金属粉末とカルボキシル基を含有した感光性樹脂組成物を混合したペースト組成物において、これまで不可能であった高濃度に金属粉末を含有したペースト組成物を用いた場合でも微細パターンの形成が可能となった。

【0051】水系現像液としては弱アルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ現像液の例としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機アルカリおよびヒドロキシトリメチルアンモニウム、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、エタノールアミン等の有機アミン類、等の有機アルカリ水溶液を使用することができる。アルカリ水溶液の濃度は、0.1重量%以上5重量%以下、好ましくは0.3重量%以上2重量%以下である。5重量%より高濃度のアルカリ水溶液を用いても現像速度は向上せず、また0.1重量%より希薄な水溶液を用いた場合には現像速度が遅くなるので好ましくない。アルカリ水溶液で未露光部を溶出させた後、水を用いて余分なアルカリ溶液を除くリンス行程が有効である。

【0052】有機溶剤系現像液としては、本発明で使用する感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であれば使用することができ、露光部と未露光部の現像液に対する溶解度のコントラストを大きくするために感光性樹脂組成物が難溶である溶媒を添加し溶解度を調節することもできる。本発明で使用する現像方法としては通常の方法と用いることができる。例えば、現像液中に浸すディップ方法、現像液を噴霧するスプレー法等を挙げることが出来る。特に、微細パターン形成のためにはスプレー現像法が極めて有効である。

【0053】本発明では、現像工程により形成されたパターンを焼成する工程を経て電気伝導性の高い金属パターンを得ることができる。上記焼成する工程とは、パターン化された積層体中の有機バインダーを飛散させ、かつ金属粉末を焼結させる工程をいう。酸化しやすい銅、ニッケル、アルミニウム等の金属の場合、非酸化性雰囲気中での焼成が好ましい。非酸化性雰囲気を形成するためのガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン等の不活性ガスを使用することができ、酸素濃度は100ppm以下好ましくは50ppm以下に保つことが望ましい。金、銀、白金等の貴金属の場合には、100ppm以上の酸素共存下でも焼成可能である。

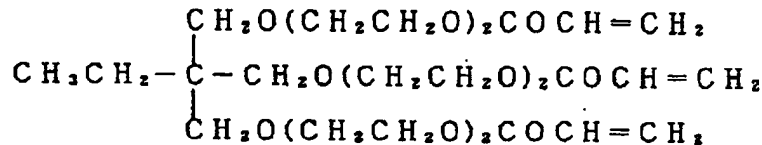
【0054】焼成温度は使用する感光性樹脂組成物の種類によって異なるが、有機成分を飛散させるために少な

くとも感光性樹脂組成物の分解温度以上の温度にする必要がある。また使用している金属の焼結温度以上にすることにより金属粉末どうしが焼結するため、高い電気伝導性を有する導電体層を得ることができる。したがって、焼成温度は感光性樹脂組成物や金属の種類により異なるが、通常は300～1200℃の範囲、好ましくは400～1000℃の範囲が使用される。

【0055】露光、現像工程を経てパターン形成されたセラミックスグリーンシートは複数枚重ねて、さらに加熱圧縮した積層体とした後、焼成により感光性樹脂組成物を飛散させたセラミックス多層回路基板を得ることができる。

【0056】

【実施例】本発明を以下の実施例および比較例で具体的に説明するが、これに限定されるものではない。また、以下の実施例で示した重量平均分子量は下記のGPC（ゲルパーメーションクロマトグラフィー）を用いて測*



【0059】この感光性樹脂組成物5重量部に対して、平均粒径3μmの銅粉末45重量部を3本ロールミルで混練し、光重合性導電ペースト組成物（A）を得た。使用した銅粉末中の酸素濃度は、酸素、窒素同時分析装置〔（株）堀場製作所製、EMGA-650型）を用いて測定した結果、0.15重量%であった。このペースト組成物をポリエチレンテレフタレート支持体上にロールコーターを用いて塗布し、70℃のオーブン中で乾燥した。乾燥後の膜厚は20μmであった。次に前記感光性樹脂組成物5重量部に対して前述した銅粉末5重量部および平均粒径2μmのガラスフリット0.5重量部を、三本ロールミルにより混練して得られた光重合性導電ペースト組成物（B）を前記薄膜上に5μmの膜厚で積層した。得られた積層体を100℃、100pslの圧力でアルミナ基板上にラミネートした。次に、露光マスクを介して250W超高圧水銀灯の光を窒素雰囲気下で600秒照射し、15分間70℃で熱処理した。その後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液を現像液としてスプレー現像した。パターンの形成に用いたフォトマスクを、図1に示した。このパターンにおいて40μmの線幅のものまでパターン化できた。これを酸素濃度20ppm以下の窒素雰囲気下、900℃で30分間焼成した。基板上に残ったパターンの厚みは15μmであり、金属銅の光沢を有するものであった。また、上記の方法と同様にして、線幅1mm、長さ40mm、焼成後の膜厚13μmのラインパターンを形成し体積抵抗率を測定したところ2.6μΩ・cmであった。これは金属銅の体積抵抗率である1.7μΩ・cmに近い値であった。

*定した。GPC：日本分光製、（ポンプ：TRI ROTAR-V、カラム：Shodex A-800P（プレカラム）、A-80M×2本直列、溶出液：THF、標準ポリスチレン試料により検量線を作成し重量平均分子量を測定した。）

【0057】

【実施例1】メチルメタアクリレート65モル%、メタアクリル酸25モル%およびブチルアクリレート10モル%からなる分子量13万の共重合体50重量部に対し、下記化8に示されるエチレンオキシド変性トリメチロールプロパンアクリレート50重量部、2、4-ジエチルチオキサントン1.5重量部、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル3.5重量部、およびn-メチルピロリドン135重量部をかくはんし、感光性樹脂組成物を得た。

【0058】

【化7】

【0060】

【実施例2】メチルメタアクリレート95モル%、メタアクリル酸5モル%からなる分子量11万の共重合体50重量部に対して、ペンタエリスリトールトリアクリレート100重量部、イソプロピルチオキサントン3重量部、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル10重量部、エチレングリコールモノエチルエーテル130重量部をかくはんすることによって、感光性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物5重量部に対して、平均粒径2μmの銅粉末25重量部を3本ロールミルを用いて混練し、光重合性導電ペースト組成物（A）を得た。使用した銅粉末の酸素含有量は、実施例1と同じ装置を用いて測定した結果、0.1重量%であった。このペースト組成物をロールコーターを用いてポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布し、70℃で乾燥後25μmの膜を得た。次に、前記感光性樹脂組成物5重量部に対して、前記銅粉末5重量部および実施例1と同じガラスフリット0.5重量部を三本ロールミルをもちいて混練して得られた光重合性導電ペースト組成物（B）を前記被覆体上に膜厚5μmで塗布した積層体を得た。この積層体を実施例1と同様にアルミナ基板上にラミネートした。その後紫外線光源である250W超高圧水銀灯で600秒フォトマスクを通して酸素濃度3～5%の窒素雰囲気下で露光し、潜像を形成した。さらにこれを1、1、1-トリクロロエタンを現像液としてスプレー現像法により現像した。図1に示したフォトマスクを用いて像を形成した結果、40μmのパターンまで現像できた。さらに窒素雰囲気下400℃で60分間保持し、有機バインダー成分

を除去し、ついで850℃まで昇温することにより粒子を焼結させ、金属銅光沢を有する体積抵抗率 $3.2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の導電体層を得た。

【0061】

【実施例3】実施例1と同じ組成の感光性樹脂組成物5重量部に対して、酸素濃度0.08重量%の平均粒径 $3\mu\text{m}$ の銅粉末95重量部を3本ロールミルを用いて混練し光重合性導電ペースト組成物(A)を得た。前記銅粉末10重量部、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のガラスフリット1重量部および実施例1と同じ感光性樹脂組成物5重量部を三本ロールミルで混練し、光重合性導電ペースト組成物(B)を得た。光重合性導電ペースト組成物(A)および(B)を、それぞれ $10\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ の膜厚でポリエチレンテレフタレートフィルム上塗布し、光重合性導電体積層物を得た。その後、実施例1と同様の方法によりアルミナ基板上へのラミネート、露光、現像、焼成を行った。その結果、図1に示したフォトマスクパターンにおいて $60\mu\text{m}$ のパターンを得ることができた。

【0062】

【実施例4~6】平均粒径 $1\sim5\mu\text{m}$ の金、銀、パラジウムと銀との合金(パラジウムの含有量は30重量%であった。)を25重量部用いて光重合性導電ペースト組成物(A)を、5重量部用いて光重合性導電ペースト組成物(B)を得た以外は実施例1と同様にして、 $60\mu\text{m}$ パターンの形成した。

【0063】

【実施例7】スチレンとマレイン酸モノエステルとの共重合体(モンサントScrispset550)を重合体として使用し、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の銅粉末を25重量部から光重合性導電ペースト組成物(A)を得、酸素濃度1~5%の窒素雰囲気下で露光する以外は、実施例1と同様にして膜厚 $15\mu\text{m}$ 、線幅 $80\mu\text{m}$ の金属銅パターンを得ることができた。

【0064】

【実施例8】重合体として分子量36万のポリメチルメタクリレート、ラジカル重合性モノマーとしてペンタ

エリスリトールトリアクリレートを使用し、平均粒径が $2\mu\text{m}$ の酸化珪素-酸化亜鉛-酸化鉛系ガラスフリット1重量部を添加する以外は実施例2と同様にして線幅 $60\mu\text{m}$ のパターンを形成することが出来た。

【0065】

【実施例9】粒径が $0.2\sim4\mu\text{m}$ に分布し平均粒径が $2\mu\text{m}$ の銅粉末を用いる以外、実施例1と同様の方法によって、図1に示したフォトマスクパターンにおいてアンダーカットの少ない $40\mu\text{m}$ パターンの形成を確認した。焼成後に得られた金属銅薄膜の体積抵抗率は $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0066】

【発明の効果】本発明の薄膜状光重合性導電体積層物を基板上にラミネートすることによって、従来のペーストでは困難であった非常に高い電気伝導性を有し、基板への密着性の良好な厚膜ファインパターンを得ることが可能となった。

【0067】

【図の簡単な説明】

【0068】

【図1】露光時に用いたフォトマスクパターンを示す説明図である。

【0069】

【符号の説明】

20. パターンの線幅(μm)

40. パターンの線幅(μm)

60. パターンの線幅(μm)

80. パターンの線幅(μm)

100. パターンの線幅(μm)

120. パターンの線幅(μm)

140. パターンの線幅(μm)

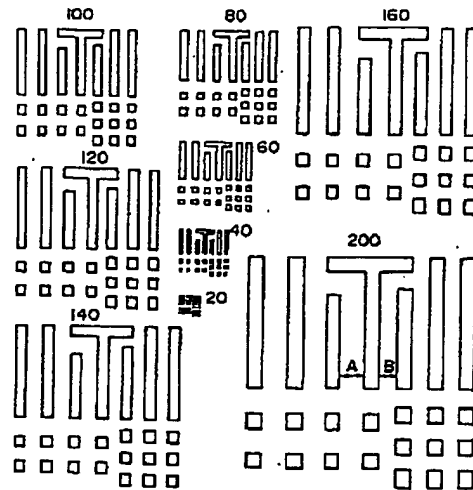
160. パターンの線幅(μm)

200. パターンの線幅(μm)

A. パターン線幅の2倍

B. パターン線幅の1.5倍

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H 0 5 K 1/09
3/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 6921-4E

B 6921-4E

